

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002298909  
PUBLICATION DATE : 11-10-02

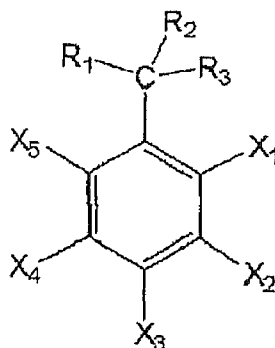
APPLICATION DATE : 08-01-02  
APPLICATION NUMBER : 2002001107

APPLICANT : UBE IND LTD;

INVENTOR : MATSUMORI YASUO;

INT.CL. : H01M 10/40

TITLE : NONAQUEOUS ELECTROLYTE AND  
LITHIUM SECONDARY BATTERY  
USING THE SAME



(I)

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery excellent in battery properties such as cycle property, electric capacity and a shelf life of the battery.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte with an electrolyte dissolved in a nonaqueous solvent contains 0.1-20 wt.% of a tert-alkylbenzene derivative expressed by general formula (I), wherein R<sub>1</sub> is a 2-4C alkyl group; R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> are each a 1-4C alkyl group; and X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub> and X<sub>5</sub> are independently a hydrogen atom, a 1-12C hydrocarbon group or a halogen atom. The lithium secondary battery using the nonaqueous electrolyte is provided.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-298909  
(P2002-298909A)

(43) 公開日 平成14年10月11日 (2002. 10. 11)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I  
H 0 1 M 10/40

ターミナル (参考)  
A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-1107 (P2002-1107)  
(22) 出願日 平成14年1月8日 (2002. 1. 8)  
(31) 優先権主張番号 特願2001-15466 (P2001-15466)  
(32) 優先日 平成13年1月24日 (2001. 1. 24)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000206  
宇部興産株式会社  
山口県宇部市大字小串1978番地の96  
(72) 発明者 安部 浩司  
山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部  
興産株式会社宇部ケミカル工場内  
(72) 発明者 松森 保男  
山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部  
興産株式会社宇部ケミカル工場内  
Fターム (参考) 5H029 AJ03 AJ04 AJ05 AK03 AK18  
AL02 AL07 AL12 AL18 AM02  
AM03 AM04 AM05 AM07 BJ03  
HJ01 HJ02

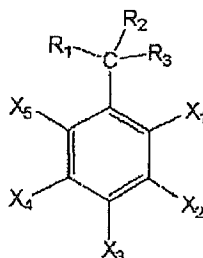
(54) 【発明の名称】 非水電解液およびそれを用いたリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供するものである。

【解決手段】 非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水電解液中に下記一般式 (1)

【化1】



(1)

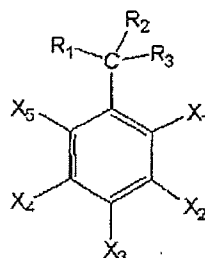
(式中、R<sub>1</sub>は、炭素数2～4のアルキル基を示し、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は、それぞれ独立して炭素数1～4のアルキル基を示し、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>、X<sub>4</sub>およびX<sub>5</sub>は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～12の炭化水素基また

はハロゲン原子である。)で表されるtert-アルキルベンゼン誘導体が0.1～20重量%含有されている非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水電解液中に下記一般式(1)

【化1】

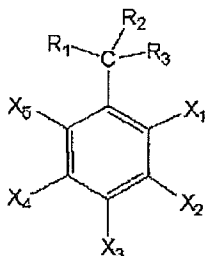


(1)

(式中、 $R_1$ は、炭素数2～4のアルキル基を示し、 $R_2$ および $R_3$ は、それぞれ独立して炭素数1～4のアルキル基を示し、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ および $X_5$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～12の炭化水素基またはハロゲン原子である。)で表されるtert-アルキルベンゼン誘導体が0.1～20重量%含有されていることを特徴とする非水電解液。

【請求項2】 正極、負極および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、該非水電解液中に下記一般式(1)

【化2】



(1)

(式中、 $R_1$ は、炭素数2～4のアルキル基を示し、 $R_2$ および $R_3$ は、それぞれ独立して炭素数1～4のアルキル基を示し、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ および $X_5$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～12の炭化水素基またはハロゲン原子である。)で表されるtert-アルキルベンゼン誘導体が0.1～20重量%含有されていることを特徴とするリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池のサイクル特性や電気容量、保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を提供することができる非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、リチウム二次電池は小型電子機器などの駆動用電源として広く使用されている。リチウム二次電池は、主に正極、非水電解液及び負極から構成さ

れており、特に、 $LiCoO_2$ などのリチウム複合酸化物を正極とし、炭素材料又はリチウム金属を負極としたリチウム二次電池が好適に使用されている。そして、そのリチウム二次電池用の非水電解液としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)などのカーボネート類が好適に使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性について、さらに優れた特性を有する二次電池が求められている。正極として、例えば $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNiO_2$ などを用いたリチウム二次電池は、非水電解液中の溶媒が充電時に局部的に一部酸化分解することにより、該分解物が電池の望ましい電気化学的反応を阻害するために電池性能の低下を生じる。これは正極材料と非水電解液との界面における溶媒の電気化学的酸化に起因するものと思われる。また、負極として例えば天然黒鉛や人造黒鉛などの高結晶化した炭素材料を用いたリチウム二次電池は、非水電解液中の溶媒が充電時に負極表面で還元分解し、非水電解液溶媒として一般に広く使用されているECにおいても充放電を繰り返す間に一部還元分解が起こり、電池性能の低下が起こる。このため、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性は必ずしも満足なものではないのが現状である。

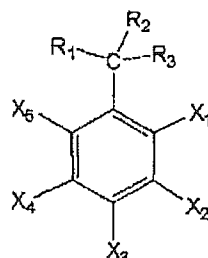
【0004】本発明は、前記のようなリチウム二次電池用非水電解液に関する課題を解決し、電池のサイクル特性に優れ、さらに電気容量や充電状態での保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を構成することができるリチウム二次電池用の非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水電解液中に下記一般式(1)

【0006】

【化3】



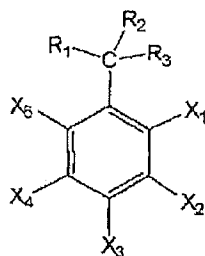
(1)

【0007】(式中、 $R_1$ は、炭素数2～4のアルキル基を示し、 $R_2$ および $R_3$ は、それぞれ独立して炭素数1～4のアルキル基を示し、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ および $X_5$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～12の

炭化水素基またはハロゲン原子である。)で表される *tert*-アルキルベンゼン誘導体が0.1~20重量%含有されていることを特徴とする非水電解液に関する。また、本発明は、正極、負極および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、該非水電解液中に下記式(1)

【0008】

【化4】



(1)

【0009】(式中、 $R_1$ は、炭素数2~4のアルキル基を示し、 $R_2$ および $R_3$ は、それぞれ独立して炭素数1~4のアルキル基を示し、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ および $X_5$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1~12の炭化水素基またはハロゲン原子である。)で表される *tert*-アルキルベンゼン誘導体が0.1~20重量%含有されていることを特徴とするリチウム二次電池に関する。

【0010】本発明の非水電解液は、リチウム二次電池の構成部材として使用される。二次電池を構成する非水電解液以外の構成部材については特に限定されず、従来使用されている種々の構成部材を使用できる。

【0011】

【発明の実施の形態】非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液に含有される前記一般式(1)で表される *tert*-アルキルベンゼン誘導体において、 $R_1$ は、エチル基、プロピル基、ブチル基のような炭素数2~4のアルキル基を示し、 $R_2$ および $R_3$ は、それぞれ独立してメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基のような炭素数1~4のアルキル基が好ましい。この時、アルキル基は、直鎖状のアルキル基でも分枝状のアルキル基でも良い。また、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ および $X_5$ は、それぞれ独立して水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの直鎖状のアルキル基や、*iso*-プロピル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-ペンチル基などの分枝状のアルキル基が好ましい。また、シクロプロピル基、シクロヘキシル基などの炭素数3~6のシクロアルキル基であっても良い。更には、フェニル基、ベンジル基のほか、トリル基、*tert*-ブチルフェニル基、*tert*-ブチルベンジル基、*tert*-ペンチルフェニル基などのアルキル置換されたフェニル基、ベンジル基であっても良い。更にまた、フッ素原子、塩素原子、臭素原子

またはヨウ素原子のようなハロゲン原子が好ましい。このような炭素数1~12の炭化水素基またはハロゲン原子を有することが好ましい。

【0012】前記一般式(1)で表される *tert*-アルキルベンゼン誘導体の具体例としては、例えば、*tert*-ペンチルベンゼン( $R_1$ =エチル基、 $R_2=R_3$ =メチル基、 $X_1=X_2=X_3=X_4=X_5$ =水素原子)、(1-エチル-1-メチルプロピル)ベンゼン( $R_1=R_2$ =エチル基、 $R_3$ =メチル基、 $X_1=X_2=X_3=X_4=X_5$ =水素原子)、(1,1-ジエチルプロピル)ベンゼン( $R_1=R_2=R_3$ =エチル基、 $X_1=X_2=X_3=X_4=X_5$ =水素原子)、(1,1-ジメチルブチル)ベンゼン( $R_1$ =プロピル基、 $R_2$ =メチル基、 $R_3$ =メチル基、 $X_1=X_2=X_3=X_4=X_5$ =水素原子)、(1-エチル-1-メチルブチル)ベンゼン( $R_1$ =プロピル基、 $R_2$ =エチル基、 $R_3$ =メチル基、 $X_1=X_2=X_3=X_4=X_5$ =水素原子)、(1-エチル-1-エチルブチル)ベンゼン( $R_1$ =プロピル基、 $R_2$ =エチル基、 $R_3$ =エチル基、 $X_1=X_2=X_3=X_4=X_5$ =水素原子)、(1,1,2-トリメチルプロピル)ベンゼン( $R_1$ =*iso*-プロピル基、 $R_2$ =メチル基、 $R_3$ =メチル基、 $X_1=X_2=X_3=X_4=X_5$ =水素原子)などが挙げられる。また、*tert*-ペンチルベンゼン誘導体の例として、1-メチル-4-*tert*-ペンチルベンゼン( $R_1$ =エチル基、 $R_2=R_3$ =メチル基、 $X_1=X_2=X_4=X_5$ =水素原子、 $X_3$ =メチル基)、5-*tert*-ペンチル-*m*-キシレン、( $R_1$ =エチル基、 $R_2=R_3$ =メチル基、 $X_1=X_3=X_5$ =水素原子、 $X_2=X_4$ =メチル基)、1,3-ジ-*tert*-ペンチルベンゼン( $R_1$ =エチル基、 $R_2=R_3$ =メチル基、 $X_1=X_3=X_4=X_5$ =水素原子、 $X_2$ =*tert*-ペンチル基)、1,4-ジ-*tert*-ペンチルベンゼン( $R_1$ =エチル基、 $R_2=R_3$ =メチル基、 $X_1=X_2=X_4=X_5$ =水素原子、 $X_3$ =*tert*-ペンチル基)、1,3,5-トリ-*tert*-ペンチルベンゼン( $R_1$ =エチル基、 $R_2=R_3$ =メチル基、 $X_1=X_3=X_5$ =水素原子、 $X_2=X_4$ =*tert*-ペンチル基)、4-プロモ-*tert*-ペンチルベンゼン( $R_1$ =エチル基、 $R_2=R_3$ =メチル基、 $X_1=X_2=X_4=X_5$ =水素原子、 $X_3$ =臭素)、4-フルオロ-*tert*-ペンチルベンゼン( $R_1$ =エチル基、 $R_2=R_3$ =メチル基、 $X_1=X_2=X_4=X_5$ =水素原子、 $X_3$ =フッ素)、4-クロロ-*tert*-ペンチルベンゼン( $R_1$ =エチル基、 $R_2=R_3$ =メチル基、 $X_1=X_2=X_4=X_5$ =水素原子、 $X_3$ =塩素)、4-ヨード-*tert*-ペンチルベンゼン( $R_1$ =エチル基、 $R_2=R_3$ =メチル基、 $X_1=X_2=X_4=X_5$ =水素原子、 $X_3$ =ヨウ素)などが挙げられる。

【0013】非水電解液中に含有される前記式(1)で

表される *tert*-アルキルベンゼン誘導体の含有量は、過度に多いと電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと期待した十分な電池性能が得られない。したがって、その含有量は非水電解液の重量に対して 0.1~20 重量%、好ましくは 0.2~10 重量%、特に好ましくは 0.5~5 重量% の範囲がサイクル特性が向上するのでよい。

【0014】本発明で使用される非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート (BC)、ビニレンカーボネート (VC) などの環状カーボネート類や、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどのラクトン類、ジメチルカーボネート (DMC)、メチルエチルカーボネート (MEC)、ジエチルカーボネート (DEC) などの鎖状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタンなどのエーテル類、アセトニトリルなどのニトリル類、プロピオン酸メチル、ヒバリン酸メチル、ヒバリン酸オクチルなどのエステル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類が挙げられる。

【0015】これらの非水溶媒は、1 種類で使用するもよく、また 2 種類以上を組み合わせる使用してもよい。非水溶媒の組み合わせは特に限定されないが、例えば、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との組み合わせ、環状カーボネート類とラクトン類との組み合わせ、環状カーボネート類 3 種類と鎖状カーボネート類との組み合わせなど種々の組み合わせが挙げられる。

【0016】本発明で使用される電解質としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$  などが挙げられる。これらの電解質は、1 種類で使用するもよく、2 種類以上組み合わせる使用してもよい。これら電解質は、前記の非水溶媒に通常 0.1~3 M、好ましくは 0.5~1.5 M の濃度で溶解されて使用される。

【0017】本発明の電解液は、例えば、前記の非水溶媒を混合し、これに前記の電解質を溶解し、前記式 (I) で表される *tert*-アルキルベンゼン誘導体のうち少なくとも 1 種を溶解することにより得られる。

【0018】本発明の電解液は、二次電池の構成部材、特にリチウム二次電池の構成部材として好適に使用される。二次電池を構成する電解液以外の構成部材については特に限定されず、従来使用されている種々の構成部材を使用できる。

【0019】例えば、正極活物質としてはコバルトまたはニッケルを含有するリチウムとの複合金属酸化物が使用される。これらの正極活物質は、1 種類だけを選択し

て使用しても良いし、2 種類以上を組み合わせる用いても良い。このような複合金属酸化物としては、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  ( $0.01 < x < 1$ ) などが挙げられる。また、 $\text{LiCoO}_2$  と  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$  と  $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  と  $\text{LiNiO}_2$  のように適当に混ぜ合わせて使用しても良い。

【0020】正極は、前記の正極活物質をアセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電剤、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) などの結着剤および溶剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウム箔やステンレス製のラミネート板に塗布して、乾燥、加圧成型後、50℃~250℃程度の温度で 2 時間程度真空下で加熱処理することにより作製される。

【0021】負極活物質としては、リチウム金属やリチウム合金、およびリチウムを吸蔵・放出可能な黒鉛型結晶構造を有する炭素材料〔熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類 (人造黒鉛、天然黒鉛など)、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維〕や複合スズ酸化物などの物質が使用される。特に、格子面 (002) の面間隔 ( $d_{002}$ ) が 0.335~0.340 nm である黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが好ましい。これらの負極活物質は、1 種類だけを選択して使用しても良いし、2 種類以上を組み合わせる用いても良い。なお、炭素材料のような粉末材料はエチレンプロピレンジエンターポリマー (EPDM)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) などの結着剤と混練して負極合剤として使用される。負極の製造方法は、特に限定されず、上記の正極の製造方法と同様な方法により製造することができる。

【0022】リチウム二次電池の構造は特に限定されるものではなく、正極、負極および単層又は複層のセパレータを有するコイン型電池、さらに、正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池などが一例として挙げられる。なお、セパレータとしては公知のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布などが使用される。

【0023】

【実施例】次に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

実施例 1

〔非水電解液の調製〕

EC : PC : DEC (容量比) = 30 : 5 : 65 の非水溶媒を調製し、これに  $\text{LiPF}_6$  を 1 M の濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに *tert*-アルキルベンゼンを非水電解液に対して 2.0 重量% となるように加えた。

【0024】〔リチウム二次電池の作製および電池特性の測定〕 $\text{LiCoO}_2$  (正極活物質) を 80 重量%、ア

セチレンブラック（導電剤）を10重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を10重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加えて混合したものをアルミニウム箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して正極を調製した。人造黒鉛（負極活物質）を90重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を10重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加え、混合したものを銅箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して負極を調製した。そして、ポリプロピレン微多孔性フィルムのセパレータを用い、上記の非水電解液を注入させてコイン電池（直径20mm、厚さ3.2mm）を作製した。このコイン電池を用いて、室温（20℃）下、0.8mAの定電流及び定電圧で、終止電圧4.2Vまで5時間充電し、次に0.8mAの定電流下、終止電圧2.7Vまで放電し、この充放電を繰り返した。初期充放電容量は、tert-アルキルベンゼン誘導体を添加しない1M  $\text{LiPF}_6$ -EC/PC/DEC（容量比30/5/65）を非水電解液として用いた場合（比較例1）とほぼ同等であり、50サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を100%としたときの放電容量維持率は92.1%であった。また、低温特性も良好であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

#### 【0025】実施例2

添加剤として、tert-ベンチルベンゼンを非水電解液に対して5.0重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は91.5%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

#### 【0026】実施例3

添加剤として、tert-ベンチルベンゼンを非水電解液に対して0.5重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は90.3%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

#### 【0027】比較例1

EC:PC:DEC（容量比）=30:5:65の非水溶媒を調製し、これに $\text{LiPF}_6$ を1Mの濃度になるように溶解した。このときtert-アルキルベンゼン誘導体は全く添加しなかった。この非水電解液を使用して実施例1と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対し、50サイクル後の放電容量維持率は82.6%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

#### 【0028】実施例4

EC:PC:DEC（容量比）=30:5:65の非水溶媒を調製し、これに $\text{LiPF}_6$ を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調整した後、さらに4-tert-

ベンチルトルエンを非水電解液に対して2.0重量%となるように加えた。この非水電解液を使用して実施例1と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定したところ、初期放電容量はtert-アルキルベンゼン誘導体無添加の1M  $\text{LiPF}_6$ -EC/PC/DEC（容量比30/5/65）を非水電解液として用いた場合（比較例1）とほぼ同等であり、50サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を100%としたときの放電容量維持率は92.1%であった。また、低温特性も良好であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

#### 【0029】実施例5

添加剤として、（1,1-ジエチルプロピル）ベンゼンを非水電解液に対して2.0重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は91.9%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

#### 【0030】実施例6

非水溶媒として、EC/PC/DEC/DMC（容量比30/5/30/35）を使用し、負極活物質として、人造黒鉛に代えて天然黒鉛を使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は92.8%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

#### 【0031】実施例7

非水電解液として、1M  $\text{LiPF}_6$ -EC/PC/MC/DMC（容量比30/5/50/15）を使用し、正極活物質として、 $\text{LiCoO}_2$ に代えて $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は91.1%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

#### 【0032】実施例8

非水電解液として、1M  $\text{LiBF}_4$ -EC/PC/DEC/DMC（容量比30/5/30/35）を使用し、正極活物質として、 $\text{LiCoO}_2$ に代えて $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は92.6%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

#### 【0033】実施例9

添加剤として、4-フルオロ-tert-ベンチルベンゼンを非水電解液に対して3.0重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は92.7%であった。コイン電池の作製

条件および電池特性を表1に示す。

【0034】比較例2

添加剤として、トルエンを非水電解液に対して3.0重量%使用したほかは比較例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は81.3%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0035】比較例3

添加剤として、*n*-ブチルベンゼンを非水電解液に対して3.0重量%使用したほかは比較例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は79.7%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0036】比較例4

添加剤として、ジ-*n*-ブチルフルオレート<sup>1</sup>を非水電解液に対して3.0重量%使用したほかは比較例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は78.1%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0037】比較例5

添加剤として、4-フルオロトルエンを非水電解液に対して3.0重量%使用したほかは比較例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は80.6%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0038】

【表1】

	正極	負極	化合物	添加量 wt%	電解液組成 (容量比)	初期放電容量 (相対値)	50サイクル放電容量維持率%
実施例1	LiCoO <sub>2</sub>	人造黒鉛	tert-ブチルベンゼン	2.0	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=30/5/65	1.03	92.8
実施例2	LiCoO <sub>2</sub>	人造黒鉛	tert-ブチルベンゼン	5.0	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=30/5/65	1.02	91.5
実施例3	LiCoO <sub>2</sub>	人造黒鉛	tert-ブチルベンゼン	0.5	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=30/5/65	1.01	90.3
比較例1	LiCoO <sub>2</sub>	人造黒鉛	なし	0	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=30/5/65	1.00	82.6
実施例4	LiCoO <sub>2</sub>	人造黒鉛	1-メチル-4-tert-ブチルベンゼン	2.0	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=30/5/65	1.02	92.1
実施例5	LiCoO <sub>2</sub>	人造黒鉛	(1,1-ジエチルプロピル)ベンゼン	2.0	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=30/5/65	1.02	91.9
実施例6	LiCoO <sub>2</sub>	天然黒鉛	tert-ブチルベンゼン	2.0	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC/DMC =30/5/30/35	1.02	92.8
実施例7	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	人造黒鉛	tert-ブチルベンゼン	2.0	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC/DMC =30/5/50/15	1.15	91.1
実施例8	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	人造黒鉛	tert-ブチルベンゼン	2.0	1M LiBF <sub>4</sub> EC/PC/DEC/DMC =30/5/30/35	0.99	92.6
実施例9	LiCoO <sub>2</sub>	人造黒鉛	4-フルオロ-tert-ブチルベンゼン	3.0	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=30/5/65	1.02	92.7
比較例2	LiCoO <sub>2</sub>	人造黒鉛	トルエン	3.0	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=30/5/65	0.98	81.3
比較例3	LiCoO <sub>2</sub>	人造黒鉛	<i>n</i> -ブチルベンゼン	3.0	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=30/5/65	0.97	79.7
比較例4	LiCoO <sub>2</sub>	人造黒鉛	ジ- <i>n</i> -ブチルフルオレート	3.0	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=30/5/65	0.97	78.1
比較例5	LiCoO <sub>2</sub>	人造黒鉛	4-フルオロトルエン	3.0	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=30/5/65	0.98	80.6

【0039】なお、本発明は記載の実施例に限定されず、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせが可能である。特に、上記実施例の溶媒の組み合わせは限定されるものではない。更には、上記実施例はコイン電池に関するものであるが、本発明は円筒形、角柱形の

電池にも適用される。

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。